

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720081150581

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

无铅药芯焊丝用助焊剂及复合粉焊膏
的制备与性能研究

Preparation and Study of Flux used for Lead-free
Flux-cored Wire and Composite Powder Solder Paste

陈 梁

指导教师姓名: 刘兴军 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩日期: 2011 年 6 月

2011 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

随着电子工业成为科学技术、先进制造业以及全球经济发展的动力，焊丝、助焊剂和焊膏已成为决定电器系统性能、成本、尺寸和可靠性的关键封装材料。本论文主要从研究助焊剂的配方出发，制备用于 Sn-0.7Cu 药芯焊丝的低松香助焊剂，同时对本实验室自行设计和制备的 Sn-Bi-Cu 系和 Sn-Bi-Cu-Ag 系复合粉进行表征，选择具有优良焊接性能的复合粉体，并制备与其相匹配的助焊剂，研发具有良好应用前景的电子封装用复合粉焊膏。本论文的主要研究内容如下：

(1) 通过对活化剂的优选以及正交试验确定助焊剂的优选配方，并对该配方进一步优化，制备用于 Sn-0.7Cu 药芯焊丝的低松香助焊剂。该助焊剂结合 Sn-0.7Cu 焊丝在焊接过程中流动性好，仅产生少量烟雾且几乎无气味，焊后残留少，焊点饱满有光泽，可广泛应用于手工焊领域。

(2) 对本实验室自行设计和制备的 Sn-Bi-Cu 系和 Sn-Bi-Cu-Ag 系复合粉的内部结构、熔点、表面氧化率、外观形貌、球形度等进行表征，并结合该系列复合粉包含低温和高温两个相的特点，为其开发配套的助焊剂制成复合粉焊膏。对复合粉焊膏在 220℃ 的温度下进行初步焊接可靠性分析，研究结果表明：该系列复合粉焊膏的焊接可靠性良好，其物理化学性能，焊点的力学性能、导电性能、导热性能、焊点界面等均符合电子封装领域对焊膏的要求，与市场上应用较为广泛的 Sn-Ag-Cu 焊膏相比，其焊点的导电性和导热性具有明显的优势。

(3) 用 Sn-Bi-Cu 系和 Sn-Bi-Cu-Ag 系复合粉焊膏在印刷电路板上进行焊接实验，研究结果表明：在大焊盘和小焊盘上的焊点饱满有光泽，BGA 焊点上无锡珠出现，热坍塌测试中无桥连、无坍塌现象，电子元器件在焊盘上焊接牢固，无立碑、脱落缺陷出现，在电子封装领域具有良好的应用前景。

关键词：电子封装 助焊剂 药芯焊丝 复合粉焊膏

Abstract

Welding wire, soldering flux and solder paste are becoming the crucial electronic packaging materials which decide the property, cost, size and reliability of electrical system, with the electronic industry becoming the motivation of science and technology, advanced manufacturing industry, and global economy development. This paper developed a kind of low-rosin flux used for Sn-0.7Cu flux-cored wire, with studying the flux formula. It also analyzed properties of 5 kinds of Sn-Bi-Cu and 2 kinds of Sn-Bi-Cu-Ag composite powders which were designed and prepared in our own laboratory, and optimally chose about 4 kinds of composite powders with good welding performance. Then the matched flux was prepared with them in order to develop new solder paste based on these composite powders. The main results are:

(1) A new kind of low-rosin flux used for Sn-0.7Cu flux-cored wire was developed by optimal seeking the activators and orthogonal test. The results of welding tests show that Sn-0.7Cu flux-cored wire expressed good performance such as good fluidity, less harmful smoke and residue, full and shiny welding spot in the welding process with this new flux, and it can be widely used in manual welding.

(2) The properties of 5 kinds of Sn-Bi-Cu and 2 kinds of Sn-Bi-Cu-Ag composite powders which were designed and prepared in our own laboratory were analyzed. The results show that all these powders contain two phase region: the low-temperature region is rich in (Sn,Bi), and the high-temperature region is rich in (Sn,Cu). In the tests of DSC, surface oxidation rate, surface topography, sphericity and preliminary welding experiments-physicochemical properties, mechanical property, electric conductivity, thermal conductivity, IMCs and so on, Sn-Bi-8Cu, Sn-Bi-9Cu, Sn-Bi-Cu-0.5Ag and Sn-Bi-Cu-1Ag expressed good performance which required in electronic package. And electric conductivity, thermal conductivity of Sn-Bi-Cu and Sn-Bi-Cu-Ag composite powders solder paste have an advantage over those of Sn-Ag-Cu solder paste which used widely in the market.

(3) In the test of comprehensive welding performance of Sn-Bi-Cu and

Sn-Bi-Cu-Ag composite powders solder paste on the PCB, the welding spots are shiny, and there are no tin sweat, no slump, and no bridging. The welding joint of electronic device and PCB is reliable. Then the achievement of this research will have a good market share, if it is put into production successfully.

Keywords: electronic package; flux; flux-cored wire; composite powder solder paste

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 电子封装概述	1
1.1.1 电子封装的分类.....	1
1.1.2 电子封装的发展及趋势.....	2
1.2 助焊剂.....	5
1.2.1 助焊剂概述.....	5
1.2.2 助焊剂的发展现状.....	7
1.2.3 助焊剂存在的问题及其发展趋势.....	8
1.3 焊丝	9
1.3.1 药芯焊丝概述.....	9
1.3.2 国内药芯焊丝的发展现状.....	10
1.3.3 国内药芯焊丝存在的问题及发展趋势.....	10
1.4 焊膏.....	11
1.4.1 焊膏概述.....	11
1.4.2 焊膏的发展现状.....	13
1.4.3 焊膏存在的问题及发展趋势.....	15
1.5 本论文的研究目的和主要内容.....	16
参考文献	17
第二章 实验测试方法	22
2.1 实验原料	22
2.2 测试分析方法	23
2.2.1 药芯焊丝用助焊剂的性能测试.....	23
2.2.2 复合粉的熔点测试.....	24
2.2.3 复合粉的外观形貌观察.....	24
2.2.4 复合粉的内部结构及成分.....	25

2.2.5 复合粉的表面氧化率测试.....	25
2.2.6 焊膏的腐蚀性测试.....	25
2.2.7 焊膏的粘度测试.....	25
2.2.8 焊点的导电性测试.....	26
2.2.9 焊点的导热性测试.....	27
2.2.10 焊点的力学性能测试.....	28
2.2.11 焊点界面的微观形貌及成分分析.....	28
参考文献.....	29
第三章 Sn-0.7Cu 药芯焊丝用助焊剂的制备与性能研究.....	30
3.1 引言.....	30
3.2 Sn-0.7Cu 用助焊剂的制备与表征.....	31
3.2.1 活化剂的选择与表征.....	31
3.2.2 表面活性剂的选择.....	33
3.2.3 缓蚀剂的选择.....	34
3.2.4 溶剂的选择.....	35
3.2.5 助焊剂的优化.....	36
3.2.6 助焊剂的残留率.....	40
3.3 焊点的可靠性表征.....	40
3.3.1 焊点的铺展面积及润湿角.....	40
3.3.2 焊点的导电性.....	41
3.3.3 焊点界面的微观形貌及成分分布.....	42
3.4 本章小结.....	44
参考文献.....	45
第四章 Sn-Bi-Cu 系复合粉焊膏的制备与性能研究.....	46
4.1 引言.....	46
4.2 Sn-Bi-Cu 系复合粉的性能表征.....	46
4.2.1 复合粉的内部组织形态及成分.....	47
4.2.2 复合粉的熔点.....	48
4.2.3 复合粉的外观形貌及球形度.....	50
4.2.4 复合粉的表面氧化率.....	51
4.3 Sn-Bi-Cu 系复合粉焊膏用助焊剂的制备.....	52

4.3.1 活化剂的选择.....	52
4.3.2 溶剂的选择.....	53
4.3.3 其它添加剂的选择.....	54
4.4 Sn-Bi-Cu 系复合粉焊膏的性能表征.....	56
4.4.1 复合粉焊膏的润湿性.....	56
4.4.2 复合粉焊膏的腐蚀性.....	60
4.4.3 复合粉焊膏的粘度.....	60
4.5 Sn-Bi-Cu 系复合粉焊膏的焊点可靠性表征.....	61
4.5.1 焊点的力学性能.....	61
4.5.2 焊点的导电性.....	63
4.5.3 焊点的导热性.....	65
4.5.4 焊点界面的微观形貌及成分分布.....	66
4.6 Sn-Bi-Cu 系复合粉焊膏的综合焊接性能.....	69
4.7 本章小结.....	72
参考文献.....	73
第五章 Sn-Bi-Cu-Ag 系复合粉焊膏的制备与性能研究.....	74
5.1 引言.....	74
5.2 Sn-Bi-Cu-Ag 系复合粉的性能表征.....	74
5.2.1 复合粉的内部组织形态及成分.....	75
5.2.2 复合粉的熔点.....	75
5.2.3 复合粉的外观形貌及球形度.....	77
5.2.4 复合粉的表面氧化率.....	77
5.3 Sn-Bi-Cu-Ag 系复合粉焊膏用助焊剂的制备.....	78
5.3.1 活化剂的选择.....	78
5.3.2 溶剂的选择.....	79
5.3.3 其它添加剂的选择.....	80
5.4 Sn-Bi-Cu-Ag 系复合粉焊膏的性能表征.....	81
5.4.1 复合粉焊膏的润湿性.....	81
5.4.2 复合粉焊膏的腐蚀性.....	84
5.4.3 复合粉焊膏的粘度.....	84
5.5 Sn-Bi-Cu-Ag 系复合粉焊膏的焊点可靠性表征.....	85

5.5.1 焊点的力学性能.....	85
5.5.2 焊点的导电性.....	87
5.5.3 焊点的导热性.....	89
5.5.4 焊点界面的微观形貌及成分分布.....	90
5.6 Sn-Bi-Cu-Ag 系复合粉焊膏的综合焊接性能.....	93
5.7 本章小结	96
参考文献	97
第六章 结 论	98
攻读硕士学位期间的科研成果	100
致 谢	101

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 General comments of electronic package	1
1.1.1 Classification of electronic package	1
1.1.2 Development and trend of electronic package.....	2
1.2 Flux	5
1.2.1 General comments of flux.....	5
1.2.2 Development of flux	7
1.2.3 Open question and trend of flux.....	8
1.3 Welding wire	9
1.3.1 General comments of welding wire	9
1.3.2 Development of domestic welding wire	10
1.3.3 Open question and trend of domestic welding wire.....	10
1.4 Solder paste	11
1.4.1 General comments of solder paste	11
1.4.2 Present condition of solder paste	13
1.4.3 Open question and trend of solder paste	15
1.5 Objective and major contents of this work	16
References	17
Chapter 2 Experimental procedure	22
2.1 Experimental materials.....	22
2.2 Experimental procedure	23
2.2.1 Performance testing of flux used for flux-cored welding wire	23
2.2.2 Melting point test of composite powder	24
2.2.3 Surface topography test of composite powder.....	24
2.2.4 Internal structure and component of composite powder.....	25

2.2.5 Surface oxidation rate test of composite powder	25
2.2.6 Corrosiveness test of composite powder solder paste.....	25
2.2.7 Viscosity test of composite powder solder paste	25
2.2.8 Electric conductivity of welding spot	26
2.2.9 Thermal conductivity of welding spot	27
2.2.10 Tensile strength test.....	28
2.2.11 Microscopic topography and component distribution of IMCs	28
References	29
 Chapter 3 Preparation and study on flux for Sn-0.7Cu flux-cored	
welding wire.....	30
 3.1 Introduction	30
3.2 Preparation and study of Sn-0.7Cu flux-cored welding wire	31
3.2.1 Selection and study of flux	31
3.2.2 Selection of surface active agent.....	33
3.2.3 Selection of corrosion inhibitor	34
3.2.4 Selection of solvent.....	35
3.2.5 Optimization of flux.....	36
3.2.6 Non-volatile rate of flux.....	40
3.3 Analysis of welding spot	40
3.3.1 Spreadability and contact angle of welding spot	40
3.3.2 Electric conductivity of welding spot	41
3.3.3 Microscopic topography and component distribution of IMCs	42
3.4 Conclusion.....	44
References	45
 Chapter 4 Preparation and study of Sn-Bi-Cu composite powder	
solder paste	46
 4.1 Introduction	46
4.2 Study of Sn-Bi-Cu composite powder	46
4.2.1 Structure of composite powder	47
4.2.2 Melting point of composite powder	48

4.2.3 Surface topography and sphericity of composite powder	50
4.2.4 Surface oxidation rate of composite powder	51
4.3 Preparation and study of flux used for Sn-Bi-Cu composite powder solder paste	52
4.3.1 Selection of activator	52
4.3.2 Selection of solvent.....	53
4.3.3 Selection of other additives.....	54
4.4 Study of Sn-Bi-Cu composite powder solder paste.....	56
4.4.1 Wettability of composite powder solder paste	56
4.4.2 Corrosiveness of composite powder solder paste	60
4.4.3 Viscosity of composite powder solder paste	60
4.5 Welding reliability of Sn-Bi-Cu composite powder solder paste.....	61
4.5.1 Mechanical property	61
4.5.2 Electric conductivity of welding spot	63
4.5.3 Thermal conductivity of welding spot	65
4.5.4 Microscopic topography and component distribution of IMCs	66
4.6 Comprehensive welding performance of Sn-Bi-Cu composite powder solder paste	69
4.7 Conclusion.....	72
References	73
 Chapter 5 Preparation and study of Sn-Bi-Cu-Ag composite powder solder paste	 74
5.1 Introduction	74
5.2 Study of Sn-Bi-Cu-Ag composite powder.....	74
5.2.1 Structure of composite powder	75
5.2.2 Melting point of composite powder	75
5.2.3 Surface topography and sphericity of composite powder.....	77
5.2.4 Surface oxidation rate of composite powder	77
5.3 Preparation and study of flux used for Sn-Bi-Cu-Ag composite powder solder paste.....	78
5.3.1 Selection of activator	78
5.3.2 Selection of solvent.....	79

5.3.3 Selection of other additives.....	80
5.4 Study of Sn-Bi-Cu-Ag composite powder solder paste	81
5.4.1 Wettability of composite powder solder paste	81
5.4.2 Corrosiveness of composite powder solder paste	84
5.4.3 Viscosity of composite powder solder paste	84
5.5 Welding reliability of Sn-Bi-Cu-Ag composite powder solder paste.....	85
5.5.1 Mechanical property	85
5.5.2 Electric conductivity of welding spot	87
5.5.3 Thermal conductivity of welding spot	89
5.5.4 Microscopic topography and component distribution of IMCs	90
5.6 Comprehensive welding performance of Sn-Bi-Cu-Ag composite powder solder paste.....	93
5.7 Conclusion.....	96
References	97
Chapter 6 Conclusion	98
Publications	100
Acknowledgements	101

第一章 绪论

1.1 电子封装概述

狭义电子封装可以定义为：利用膜技术及微连接技术将半导体元器件及其它构成要素在框架或基板上布置、固定及连接，引出接线端子，并通过可塑性绝缘介质灌封固定，构成完整的立体结构的工艺^[1]。广义的电子封装是指将构成电子器件或集成电路的各个部件按规定要求实现合理布置、组装、键合、连接、与环境隔离和保护等操作工艺，达到防止水份、尘埃及有害气体对电子器件或集成电路的侵入，减缓震动、防止外力损伤和稳定元件的目的^[2-4]。因此电子封装的功能为：给晶片提供电流通路；引入或引出晶片上的信号；导出晶片工作时产生的热量；保护和支撑晶片，防止恶劣环境对它的影响。

1.1.1 电子封装的分类

电子封装包括金属封装、陶瓷封装、金属陶瓷封装和塑料封装四个方面，具体分类如图 1.1 所示。

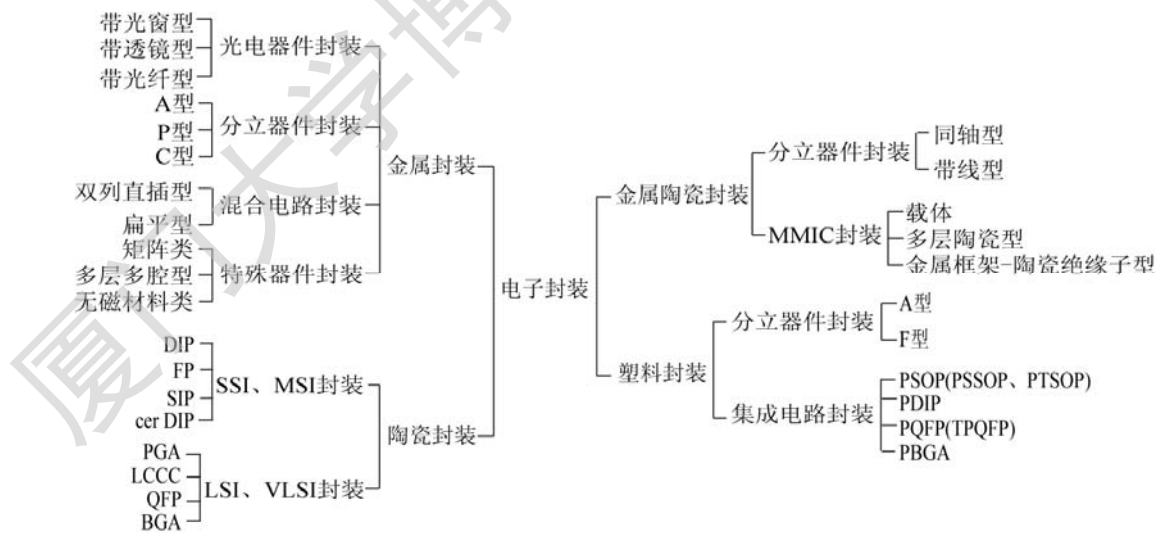


图 1.1 电子封装的分类^[5]

Fig. 1.1 The classification of Electronic Packaging^[5]

金属封装主要应用在晶体管和混合集成电路中，优点是气密性好，不受外界

因素的影响,但价格昂贵,外形灵活性小;陶瓷封装可以对复杂的器件进行一体化封装,但装配时尺寸精度差,介电系数高,价格昂贵,主要应用于高端电子产品中;金属陶瓷封装主要应用于微波毫米波领域,对封装的电参数很苛刻,需解决不同膨胀系数材料的不匹配问题,以保证封装的可靠性;塑料封装最大的优点是价格便宜,性价比十分优越,适合大批量生产,但封装过程中会产生气孔、分层、芯片基板移动等缺点^[5]。

1.1.2 电子封装的发展及趋势

电子封装的发展历史可归纳为三个阶段^[6-8]:第一阶段是从 20 世纪 80 年代以前,封装的主体技术是针脚插装 (PTH),特点是插孔安装在 PCB 上,其主要封装形式有单列直插封装 (SIP),双列直插式封装 (DIP) 和陈列引脚封装 (PGA),不足之处是密度、频率难以提高,难以满足高效自动化生产的要求;第二阶段是 20 世纪 80 年代中期,表面贴装技术 (SMT) 成为最热门的组装技术,它改变了传统的 PTH 插装形式,通过细微的引线将集成电路贴装到 PCB 板上,大大提高了集成电路的电气特性,生产自动化也得到很大的提高;第三阶段出现在 20 世纪 90 年代,这是一个“爆炸式”的发展时期,就器件封装而言,随着封装尺寸的进一步小型化和微型化,出现了许多新的封装技术和封装形式。这些新技术都采用面阵引脚,封装密度大为提高,其中具代表性的是球栅阵列 (BGA)、倒扣芯片 (FCT) 和多芯片模块 (MCM) 等技术。在此基础上,密度很高的芯片规模封装 (chip scale package) 和芯片尺寸封装 (chip size package) 已成为可能。

焊接是电子封装工程中的一个重要组成部分。焊接是指熔点较高的两种金属被熔点较低的第三种金属相连接的过程。其主要的工艺特征是^[9]:用助焊剂将待焊接的金属表面清洁(去除表面氧化物等)并使之对焊料具有良好的润湿性,当熔融的焊料润湿金属表面后,冷却固化形成焊点并在焊料和被焊金属之间形成一层金属间化合物 (IMC)。20 世纪初,随着无线电通讯技术的诞生,Sn-Pb 焊料就成了确保无线电设备电子器件之间导电的理想连接材料^[10]。作为电子封装行业中使用最普遍的连接材料,焊料在电子封装中承担着电学连接、机械支撑和热交换等任务,应用在各级的电子封装中,尤其在二级封装(元器件组装到印刷电路板上)中,焊料是最主要的连接材料。

尽管电子产品使用的 Pb 仅占全球 Pb 消费总量中很小的一部分,但由于对

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库